



1 / 1 derPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 61211305 A
 (43) Date of publication of application: 19.09.1986

(51) Int. Cl. C08F 8/42
 B01J 20/26

(21) Application number: 60052357
 (22) Date of filing: 18.03.1985

(71) Applicant: MITSUBISHI PETROCHEM CO
 LTD

(72) Inventor: ITO KIICHI
 SHIBANO TAKESHI

(54) PRODUCTION OF HIGHLY
 WATER-ABSORPTIVE POLYMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce the titled polymer of a high water absorption rate and a high gel strength upon absorption of water, by treating a highly water-absorptive polymer containing carboxyl and/or carboxylate groups with a specified silane coupling agent in the presence of water.

CONSTITUTION: A dried highly water-absorptive

polymer containing carboxyl and/or carboxylate groups, such as a (meth)acrylic acid (salt) polymer or a saponificate of starch/acrylonitrile graft polymer, is mixed with a mixture of 0.5W300wt% water and 0.001W10.0wt% silane coupling agent of the formula: XRSiYn (wherein X is a functional group reactive with the functional group of the highly water-absorptive polymer, R is an organic group, Y is a hydrolyzable group and n is 1W3), and the resulting mixture is heated to 20W180°C to evaporate water.

COPYRIGHT: (C)1986 JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-211305

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)9月19日

C 08 F 8/42
B 01 J 20/26

7167-4J
7106-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 高吸水性ポリマーの製造法

⑯ 特 願 昭60-52357

⑰ 出 願 昭60(1985)3月18日

⑱ 発 明 者 伊 藤 喜 一 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所
内

⑲ 発 明 者 芝 野 毅 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所
内

⑳ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 中谷 守也

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性ポリマーの製造法

2. 特許請求の範囲

1) カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーを、水の存在下で一般式



(式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1～3の整数を示す。)で表わされるシランカップリング剤で処理することを特徴とする高吸水性ポリマーの製造法。

2) 高吸水性ポリマーが、アクリル酸及び／又はメタクリル酸にもとづくカルボキシル基及び／又はアルカリ金属のカルボキシレート基を含有するポリマーである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(a) 発明の目的

本発明は吸水速度が速く、かつ吸水ゲル強度の高い高吸水性ポリマーの製造法に関する。

(産業上の利用分野)

本発明の製造法で得られる高吸水性ポリマーは、多量の水を短時間に吸水して膨潤するが、水に不溶であり、かつ吸水して膨潤したポリマーゲルの強度が高いから、各種の吸水性材料又は吸水して膨潤した状態で使用する各種の材料等の製造に有利に使用することができる。

(従来技術)

従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、保水剤として生理用ナプキン、紙オシメ等をはじめとする各種の衛生材料及び各種の農業用材料等として使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水量が自重の10～50倍程度にすぎないので、多量の水を吸収又は保持せしめるためには、多量の材料が必要であり、著しくかさ高になるばかりでなく、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を分離する等の欠点があつた。

この種の吸水材料の上記の欠点を改善するもの

として、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。たとえば、でん粉のグラフト重合体（特公昭53-46199号公報等）、セルロース変性体（特開昭50-80376号公報等）、水溶性高分子の架橋物（特公昭43-23462号公報等）、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー（特公昭54-30710号公報等）等が提案された。

しかし、これらの高吸水性高分子材料は、吸水量が低かつたり、或いは吸水能が高くて、吸水速度が遅かつたり、水と混合した場合にいわゆる“ままと”（すなわち水湿潤吸水むら）を生ずるなどのために、効率よく吸水を行なわせることができず、吸水に長時間を必要とするなどの欠点があつた。そのため、かかる従来の高吸水性高分子材料は、生理用ナプキン、紙オシメなどのような一度に多量の水を吸収し、かつ瞬間的な吸水能が要求される用途には不向きであつた。

一般に、親水性重合体の水への分散性、溶解性、又は吸水速度等を向上させる目的で、親水性重合

体にソルビタンモノステアレート等の界面活性剤、非揮発性炭化水素又はステアリン酸カルシウム粉末等を添加して、重合体表面を疎水化する方法が知られているが、この方法を高吸水性ポリマーに適用した場合には、水へのごく初期の分散性が改善されるものの、吸水速度の向上効果あまり期待できず、むしろかえつて“ままと”を生ぜしめる欠点があつた。

また、高吸水性ポリマーの吸水速度を速めるために、架橋密度を高めてポリマーの親水性を低下させることも知られているが、この方法は吸水速度をやや向上させることができるが、その向上効果が顕著といえず、かえつて逆に吸水能を著しく低下させる欠点があつた。

（発明が解決せんとす問題点）

本発明は吸水速度が速く、かつ吸水ポリマーゲル強度の高い高吸水性ポリマーを容易に製造する方法を提供しようとするものである。

(b) 発明の構成

（問題点の解決手段）

本発明者等は、前記の問題点を解決するため種々研究を重ねた結果、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーを、特定のシランカップリング剤で処理すれば、容易にその目的を達成できることを知り、本発明に到達したのである。

すなわち、本発明の高吸水性ポリマーの製造法は、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーを、水の存在下で一般式



（式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1～3の整数を示す。）で表わされるシランカップリング剤で処理することとを特徴とする方法である。

本発明の製造法における原料の高吸水性ポリマーとしては、カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーであれば、なんでも使用することができる。かかる高吸水性

ポリマーの例としては、たとえばアクリル酸（塩）重合体、メタクリル酸（塩）重合体、アクリル酸（塩）／メタクリル酸（塩）共重合体、でん粉／アクリル酸（塩）グラフト共重合体、でん粉／アクリル酸エステルグラフト共重合体のケン化物、でん粉／メタクリル酸メチルグラフト共重合体のケン化物、メタクリル酸メチル／酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリル酸メチル／酢酸ビニル共重合体のケン化物、でん粉／アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、でん粉／アクリルアミド、グラフト共重合体のケン化物、でん粉／アクリロニトリル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸グラフト共重合体のケン化物、でん粉／アクリロニトリル／ビニルスルホン酸グラフト共重合体のケン化物等の各重合体の架橋物、さらにアクリル酸で架橋されたポリエチレンオキシド、ナトリウムカルボキシメチルセルロースの架橋物等があげられる。また前記のアクリル酸（塩）やメタクリル酸（塩）の重合体（共重合体を含む）は、アクリル酸（塩）やメタクリル

ル酸(塩)に、生成吸水性ポリマーの性能を低下させない範囲の量のマレイン酸(塩)、イタコン酸(塩)、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-メタクロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のモノマーを共重合させた共重合体であつても差支えない。

本発明において原料の高吸水性ポリマーとして用いられる前記の各種の重合体の架橋物は、種々の手段で架橋物とすることができる。その架橋手段としては、たとえば重合体分子の高度重合化による分子鎖のからまり、或いは類似架橋による自己架橋、或いは前記各種モノマーと共重合可能なジビニル化合物、例えばN, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート類等による架橋、また重合体の官能基、例えばカルボキシレート基と反応しうる多官能性化合物、例えば(ポリ)グリ

ビルメチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライドなどがあげられる。

本発明における高吸水性ポリマーのシランカップリング剤による処理は、水の存在下で行なわせるのを必須とする。水の不存在下でシランカップリング剤処理をしても所期の目的を達成することができない。

その水の存在下のシランカップリング剤処理は種々の態様において実施することができる。その

シジルエーテル類、ハロエポキシ化合物、ポリアルデヒド類、ポリオール類、ポリアミン類等を加えて反応せしめて架橋化する方法、さらに重合体中に存在する官能基間の反応、例えばカルボキシル基と水酸基によるエステル化等に基づく架橋等があげられる。

また、本発明の原料の高吸水性ポリマーがカルボキシレート型すなわち塩型の場合としては、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩型のもの、マグネシウムやカルシウム等のアルカリ土類金属塩型等があげられるが、特に好ましいのはアルカリ金属塩型のものである。

本発明の製造法で用いられる前記の一般式(Ⅱ)で表わされるシランカップリング剤における官能基Xとしては、たとえばグリシジル基、アミノ基及びメルカプト基などがあげられ、また加水分解性基Yとしては、たとえばアルコキシ基及びアセトキシ基などがあげられる。そのシランカップリング剤(Ⅱ)の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロ

処理態様例としては、たとえば高吸水性ポリマーの乾燥物にシランカップリング剤と水との混合物を添加して加熱して水を蒸発させてもよいし、高吸水性ポリマー粉末を不活性溶媒中に添加してスラリー状とし、このスラリーにシランカップリング剤と水の混合物を添加して還流下に加熱処理するか、若しくは前記のスラリーにシランカップリング剤と水の混合物を添加して、水及び不活性溶媒を蒸発させてもよい。また、高吸水性ポリマーの製造工程で得られた高吸水性ポリマー及び水を含有する反応生成液に、直接にシランカップリング剤を添加して、還流下に加熱するか、若しくはシランカップリング剤を添加した反応生成液を加熱して蒸発させてもよい。これらの各場合において、シランカップリング剤とともに、さらに一般的にシラノール縮合触媒として知られているジブチルすずジラウリレート、ジブチルすずジアセテート、ジブチルすずジオクトエート等を添加して処理をすれば、より効果的に吸水速度の速い高吸水性ポリマーとすることができる。

前記の各処理において使用する不活性溶媒としては、たとえばメタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ローペンタン、ローヘキサン、ローヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素類等があげられる。

前記の処理におけるシランカップリング剤の使用量は、高吸水性ポリマーの種類、存在せしめる水の量、不活性溶媒の種類及び量等によつても多少異なってくるが、通常、高吸水性ポリマーに対して0.001～10.0重量％、好ましくは0.01～3重量％である。同使用量が少なすぎると吸水速度及びゲル強度の向上効果が得られなくなるし、多すぎると処理後のポリマーの吸水能が低下する。

また、前記の処理において存在せしめる水の量は、高吸水性ポリマーに対して0.5～300重量％、

処理反応が進行しやすくなる反面において、取扱い物質が多くなり、装置等の容積効率が悪くなり、処理コストが高くなるなど、工業的に不利となる。

シランカップリング剤と併用することのある前記のシラン縮合触媒の使用量は、シランカップリング剤に対して、通常0.1～500重量％、好ましくは1～100重量％である。

本発明における水の存在下のシランカップリング剤による処理温度は、シランカップリング剤の種類、不活性溶媒の種類と量、水の存在量、及び高吸水性ポリマーの種類等によつても異なり、一概に一般的に規定できないが、通常20～180℃、好ましくは50～150℃の範囲から適宜に選定される。

(実施例等)

以下に、高吸水性ポリマー製造例及び実施例をあげてさらに詳述する。

高吸水性ポリマー製造例1

特願昭59-236685号公報の実施例1にもと

好ましくは5～100重量％である。水の量が少なすぎると、高吸水性ポリマーが処理時に膨潤状態にならないために、シランカップリング剤との反応が有効に進行せず、処理に長時間を要するなど、工業的実施上の不利となる。また、水の量が多すぎると、得られるポリマーのゲル強度が向上するが、シランカップリング剤による吸水速度の向上効果が低下し、多量のシランカップリング剤が必要になるし、ポリマーの吸水能も低下する。

前記の処理において使用する不活性溶媒は、1種類を用いてもよいし、2種以上を適宜に併用してもよい。不活性溶媒の使用量は、高吸水性ポリマーの種類や不活性溶媒の種類等によつても異なるが、高吸水性ポリマーに対して、通常10～5000重量％、好ましくは50～500重量％である。不活性溶媒の使用量が少ないと、処理において取扱い物質が少なくなり、処理装置等の容積効率がよくなるが、処理時の高吸水性ポリマーの分散性が悪くなるために、処理反応が有効に進行しなくなる。また、不活性溶媒の使用量が多すぎると、

づき高吸水性ポリマーを製造した。

すなわち、攪拌機、電流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1ℓの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン375gを入れ、ソルビタノモノステアレート4.5gを添加して溶解させたのち、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素を追い出した。

別に、容量500mlのフラスコ中でアクリル酸75gを外部より水冷しながら、これに水201gに溶解した31.2gの苛性ソーダを加え、カルボキシル基の74.9gを中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は30重量％に相当する。次いで、これに過硫酸カリウム0.25gを加えて溶解させたのち、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

前記の四つ口フラスコの内容物に、この500mlのフラスコの内容物を添加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら油浴によりフラスコ内温を昇温させたとこ、60℃付近に達してから内温が急激に上昇し、数十分後には75℃に達した。次いで、その内温を60～65℃に保持し、かつ攪拌しながら4時間反応させた。なお、

攪拌は 250 rpm で行なつた。

4 時間反応させた後攪拌を停止すると、湿潤ポリマー粒子がフラスコの底に沈降したので、デカンテーションでシクロヘキサン相と容易に分離できた。分離した湿潤ポリマーを減圧乾燥器に移し 80~90℃ に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去したところ、さらさらとした容易に粉碎できる塊を含む粉末ポリマーが得られた。

高吸水性ポリマー製造例 2

特公昭 54-30710 号公報の実施例 1 にもとづき高吸水性ポリマーを製造した。

すなわち、攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管を付した 500 ml の四つ口丸底フラスコに α -ヘキサン 228 ml を入れ、ソルビタンモノステアレート 1.8 g を添加して溶解させたのち、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。

別に、三角フラスコ中でアクリル酸 30 g を外部より水冷しながら、これに水 39 g に溶解した 13.1 g の純度 95% 苛性ソーダの水溶液を加えて、カルボキシル基の 75% を中和した。水相中のモ

リウム 0.1 g を加え、攪拌して室温で溶解させた。

別に、予め系内を窒素ガス置換した還流冷却器付きの 500 ml フラスコに、シクロヘキサン 163.4 g、及び HLB が 8.69 のソルビタンモノラウリレート 1.9 g を仕込み、室温で攪拌して界面活性剤を溶解させたのち、前述の過硫酸カリウムを添加したアクリル酸の部分中和液を滴下して懸濁させた。再び系内を窒素ガスで充分に置換したのち、昇温して油浴温度を 55~60℃ に保持しながら、3 時間反応させた。生成した重合液を減圧下で蒸発乾固することにより、微顆粒状の乾燥ポリマーを得た。

高吸水性ポリマー製造例 4

特開昭 52-25886 号公報の実施例 9 にもとづき高吸水性ポリマーを製造した。

すなわち、15 g のトウモロコシでん粉及び 115 g の水を、攪拌機、窒素吹き込み管、温度計を備えた反応器に仕込み、窒素気流下で 80℃ で 1 時間攪拌した。得られたでん粉液を 30℃ に冷却したのち、15 g のアクリル酸、15 g のアクリル

ノマー濃度は 45 重量% となつた。次いで、過硫酸カリウム 0.1 g を加えて溶解したのち、窒素ガスを吹き込んで、溶存する酸素を追い出した。

この三角フラスコの内容物を、上記の四つ口フラスコに加えて分散させ、窒素ガスを少量ずつ導入しながら、かつ油浴によりフラスコの内温を 60~65℃ に保持しながら、6 時間反応を行なわせた。反応系は攪拌を停止すると懸濁ポリマー粒子が容易に沈降分離する懸濁系となつた。 α -ヘキサンを減圧下で留去し、残つた懸濁ポリマーを 80~90℃ の温度で減圧下で乾燥した。生成ポリマーは、さらさらとした容易に粉末化しうる塊を含む粉末として得られた。

高吸水性ポリマー製造例 3

特開昭 56-131608 号公報の実施例 1 にもとづき高吸水性ポリマーを製造した。

すなわち、アクリル酸 30 g を容量 100 ml のフラスコに入れ、冷却しながら攪拌下に 22.6 重量% の苛性ソーダ水溶液 58.7 g を滴下して、アクリル酸の 80% を中和した。次いで、これに過硫酸カ

アミド、0.15 g のカルシウムオキシド、重合触媒として 0.15 g の過硫酸アンモニウム及び 0.015 g の重亜硫酸ナトリウムを添加し、40℃ で 3 時間攪拌して重合させたところ、反応液は弾力性のある白色固体状物となつた。

得られた白色固体を 80~90℃ で減圧乾燥し、粉碎して粉末状にした。この粉末に 5% 水酸化ナトリウムの水/メタノール混合溶液（水対メタノール重量比 1 対 5）146.5 g を加え、室温下で 1 時間放置後、80~90℃ で減圧乾燥し、粉碎したところ、多少褐色を呈した粉末ポリマーが得られた。

高吸水性ポリマー製造例 5

特開昭 52-27455 号公報の実施例 3 にもとづいて高吸水性ポリマーを製造した。

すなわち、酢酸ビニル 60 g とアクリル酸メチル 40 g に、重合開始剤として過酸化ベンゾイル 0.5 g を加え、これを分散安定剤として部分ケン化ポリビニルアルコール 3 g を含む水 300 ml 中に分散せしめ、65℃ で 6 時間重合反応させたのち、

生成ポリマーを濾過し、乾燥した。

次いで、このポリマー25gを800mlのメタノールに加熱溶解させ、40g苛性ソーダ水溶液を58.1ml添加して、60℃で5時間ケン化反応させた。反応終了後のケン化物をメタノールで洗浄したのち、減圧乾燥して粉末状ポリマーを得た。

高吸水性ポリマー製造例6

特開昭58-71907号公報の実施例11にもとづき高吸水性ポリマーを製造した。

すなわち、アクリル酸30gを脱イオン水9.24gに加え、さらにこれに中和剤として純度85%の水酸化カリウム20.6gとN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.00832gとを順次に添加し、混合モノマー濃度70重量%のアクリル酸カリウム水溶液(中和度75%)を調製した。

この水溶液を70℃に保温し、これに水1.0gに2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.208gを溶解した溶液を加え、直ちに内径約10cmの円筒状反応器の底表面上に流下延長させた(反応器は予め70℃に保持しておいた)。

製造例3と同様にして得られた乾燥ポリマーを原料として使用し、そのほかは実施例1と同様にして処理をし、乾燥ポリマーを得た。

実施例4~6

製造例4~6と同様にして得られた各乾燥ポリマーをそれぞれ原料として使用し、そのほかは実施例1と同様にして処理をし、各乾燥ポリマーを得た。

実施例7

製造例1と同様にして得られた乾燥ポリマーを原料として使用し、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの使用量を0.0524gに変更し、ジラウリン酸-ジ-n-ブチルすずを全く添加しないで、そのほかは実施例1と同様にして処理をし、乾燥ポリマーを得た。

実施例8

製造例2と同様にして得られた乾燥ポリマーを原料として使用し、そのほかは実施例7と同様にして処理をし、乾燥ポリマーを得た。

実施例9

数秒後に重合が開始され、約1分以内に反応が完結し、重合熱で発泡した乾燥ポリマーが得られ、これを粉砕して粉末状ポリマーとした。

実施例1

前記の製造例1と同様の方法で得られた乾燥ポリマー20gを300mlのナス型フラスコに加えた。次いで、シクロヘキササン25gを加えてスラリーとした。このスラリーを攪拌しながら水4.5gに γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.0262g及びジラウリン酸-ジ-n-ブチルすず0.0048gを溶解した混合液を添加し、室温で約30分間攪拌した。次いで、80℃の油浴中にフラスコを浸漬し、106℃まで昇温してから同油浴温度を保持しながら減圧して蒸発乾固させて、乾燥ポリマーを得た。

実施例2

製造例2と同様にして得られた乾燥ポリマーを原料として使用し、そのほかは実施例1と同様にして処理をし、乾燥ポリマーを得た。

実施例3

製造例1と同様にして得られた重合反応液から水を180g留出して除いた後の液に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.205g、ジラウリン酸-ジ-n-ブチルすずを0.021g添加し、充分に混合したのちに、80℃の油浴に浸漬し、油浴温度を106℃まで昇温してから、同油浴温度を保持しながら減圧にして蒸発乾固させて、乾燥ポリマーを得た。

実施例10

製造例2と同様にして得られた重合反応液から水を30g留出して除いた後の液に、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを0.075g、ジラウリン酸-ジ-n-ブチルすずを0.0075g添加し、充分に混合したのち、80℃の油浴に浸漬し、油浴温度を106℃まで昇温してから、同油浴温度を保持しながら減圧にして蒸発乾固させて、乾燥ポリマーを得た。

実施例11

製造例1と同様にして得られた乾燥ポリマーを原料として使用し、かつシランカップリング剤と

して α -(2-アミノエチル)アミノプロピトリメトキシシランを使用し、そのほかは実施例1と同様にして処理をし、乾燥ポリマーを得た。

実施例12

製造例1と同様にして得られた乾燥ポリマーを原料として使用し、かつシランカップリング剤として α -クロロプロピトリメトキシシランを使用し、そのほかは実施例1と同様にして処理をし、乾燥ポリマーを得た。

以上の各製造例で得られたポリマー及び各実施例で得られたポリマーについて、下記の純水吸水能、食塩水吸水能、吸水速度、ままと現象及び吸水ゲル強度の各試験を行なつた。その結果は第1表に示すとおりであつた。

A 純水吸水能

1gのビーカーにポリマー約0.5g及び純水約1gをそれぞれ秤量して入れて混合してから、約60分間放置して水でポリマーを充分に膨潤させた。次いで、100メッシュフルイで水切りをしたのち、その浮過液量を秤量し、下記式にしたがつ

て純水吸水能を算出した。

$$\text{純水吸水能}(g/g\text{樹脂}) = \frac{\text{仕込水量}(g) - \text{浮過液量}(g)}{\text{仕込ポリマー量}(g)}$$

B 食塩水吸水能

300mlのビーカーにポリマー約0.5g及び濃度0.9重量%の食塩水約200gをそれぞれ秤量して入れ、混合してから約60分間放置して、食塩水によつてポリマーを充分に膨潤させた。次いで、100メッシュフルイで水切りをしたのち、その浮過食塩水量を秤量し、下記式にしたがつて食塩水吸水能を算出した。

$$\text{食塩水吸水能}(g/g\text{樹脂}) = \frac{\text{仕込食塩水量}(g) - \text{浮過液量}(g)}{\text{仕込ポリマー量}(g)}$$

C 吸水速度

300mlのビーカーに濃度0.9重量%の食塩水を約200g秤量して入れ、これにポリマー約0.5gを秤量して添加し、分散させ、所定の各時間(1分、3分、5分)静置して膨潤させた。所定の各時間後に100メッシュフルイで水切りをしたのち、浮過液量を秤量し、上記Bにおける計算式によつ

て各時間毎の吸水能を求めて比較する。

D ままと現象

ポリマー0.5gをシャーレにとり、20ccの食塩水をビペットで滴下して添加し、そのときのままと現象の発生の有無を肉眼で調べた。

E 吸水ゲル強度

ポリマーに自重の200倍量の純水を加えて吸水せしめ、得られた吸水ゲルの弾性力を指で押えることによつて吸水ゲルの強度を調べて、下記の基準にしたがつて評価した。

×：弱い

△：やや弱い

○：普通

◎：やや強い

⊙：強い

第 1 表

ポリマーの種類	純水吸水能 (g/g 樹脂)	食塩水吸水能 (g/g 樹脂)	吸水速度 (g/g 樹脂)			ままこ 現象	吸水ゲル強度
			1 分	3 分	5 分		
製造例 1	183.0	167.0	26.5	44.8	49.7	あり	×
" 2	450.0	62.0	10.2	15.3	20.5	"	△
" 3	983.4	92.6	18.7	27.2	30.8	"	×~△
" 4	350.5	58.0	15.0	18.0	19.5	"	△~○
" 5	523.5	50.9	9.5	14.5	18.5	ややあり	◎~◎
" 6	512.8	75.0	15.5	19.5	21.0	あり	×
実施例 1	885.3	105.1	85.5	95.0	100.5	なし	○
" 2	389.5	60.5	53.4	54.5	55.0	"	◎~◎
" 3	795.6	89.5	78.2	88.1	86.5	"	○~◎
" 4	335.2	55.3	30.5	34.5	36.0	"	◎
" 5	485.0	50.5	25.5	30.5	35.6	"	◎
" 6	440.8	68.0	56.0	57.5	59.0	"	◎
" 7	1050.5	102.5	90.5	92.5	93.0	"	○~◎
" 8	395.0	59.5	54.0	54.5	54.8	"	◎
" 9	852.1	95.3	78.5	82.5	83.5	"	○~◎
" 10	395.8	61.5	54.5	55.0	55.2	"	◎
" 11	1254.3	115.2	68.5	80.5	85.5	"	○
" 12	1051.3	108.3	65.3	75.4	80.5	"	○

(c) 発明の効果等

本発明の製造^法によれば、吸水能が高いばかりでなく、吸水速度が速くて、吸水時にままこ現象を起さずに速やかに吸水することができ、しかも高い吸水ゲル強度を示す優れた高吸水性ポリマーを簡単な方法で容易に製造することができる。そして、この高吸水性ポリマーは、その優れた性能を活用して、生埋用ナプキンや紙オシメ等をはじめとする種々の衛生材料、及び土壌改良剤や保水材料等をはじめとする園芸用又は農業用等の各種の材料の製造に有利に使用することができる。

特許出願人 三菱油化株式会社

代理人 弁理士 中 谷 守

